



⑬ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift

⑩ DE 40 12 449 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 40 12 449.5

㉑ Anmeldetag: 19. 4. 90

㉒ Offenlegungstag: 24. 10. 91

㉓ Int. Cl.⁵:

C 08 K 5/34

C 08 L 25/02

C 08 L 77/00

C 09 K 15/30

// (C08K 5/34,

5:3435,5:3447) (C08L

25/02,25:06,25:12,

25:14,25:16,55:02)

DE 40 12 449 A 1

㉔ Anmelder:

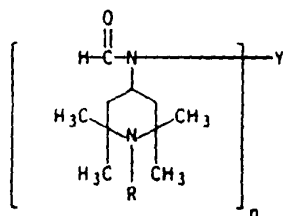
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:

Aumüller, Alexander, Dr., 6705 Deidesheim, DE;
Neumann, Peter, Dr., 6800 Mannheim, DE; Trauth,
Hubert, 6724 Dudenhofen, DE; Spang, Peter, Dr.,
6670 St Ingbert, DE

㉖ Verwendung einer Mischung aus einem sterisch gehinderten Amin und einem Benzimidazol-2-carbonsäureanilid zum Stabilisieren von Polyamiden und Styrolpolymerisaten

㉗ Verwendung einer Mischung aus
A) 10 bis 90 Gew.-% eines sterisch gehindertenamins I



in der

n den Wert 1 oder 2 hat,

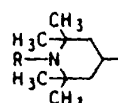
R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Acyl oder C₇-C₁₀-Phenylalkyl bedeutet, und

Y für den Fall n = 1

C₁- bis C₁₈-Alkyl, das durch 1 bis 4 nicht benachbarte Stickstoff- oder Sauerstoffatome unterbrochen sein und zusätzlich Hydroxylgruppen tragen kann,

C₂- bis C₁₂-Cycloalkyl,

Phenyl, das unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch C₁- bis C₄-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkoxy, Methylendioxy oder Di-C₁- bis C₄-alkylamino substituiert sein kann, einen Rest der Formel



C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl oder C₁₃- bis C₁₈-Diphenylalkyl, das zusätzlich an den Phenylgruppen die für den Phenylsubstituenten oben genannten Reste tragen kann, oder für den Fall n = 2

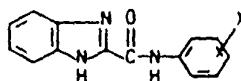
C₂- bis C₁₆-Alkylen,

C₅- bis C₁₈-Cycloalkylen,

Phenylen und Phenylengruppen enthaltende Alkylbrücken mit 8 bis 15 C-Atomen oder

durch 1 bis 4 nicht benachbarte Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochenes C₄- bis C₁₈-Alkylen bezeichnet, und

B) 90 bis 10 Gew.-% eines Benzimidazol-2-carbonsäureanilids II



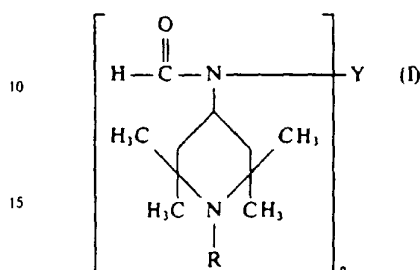
in der X für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder Hydroxy steht, zum Stabilisieren von Polyamiden und Styrolpolymerisaten.

DE 40 12 449 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Mischung aus

- 5 A) 10 bis 90 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins der allgemeinen Formel I



20 in der

n den Wert 1 oder 2 hat,

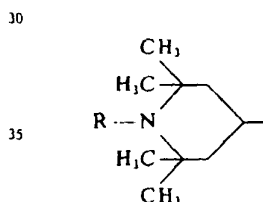
R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Acyl oder C₇-C₁₀-Phenylalkyl bedeutet, und

Y für den Fall n = 1

C₁- bis C₁₈-Alkyl, das durch 1 bis 4 nicht benachbarte Stickstoff- oder Sauerstoffatome unterbrochen sein und zusätzlich Hydroxylgruppen tragen kann,

25 C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl,

Phenyl, das unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch C₁- bis C₄-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkoxy, Methylendioxy oder Di-C₁- bis C₄-alkylamino substituiert sein kann, einen Rest der Formel



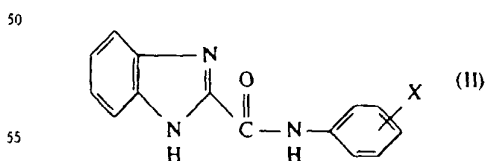
40 C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl oder C₁₃- bis C₁₆-Diphenylalkyl, das zusätzlich an den Phenylgruppen die für den Phenylsubstituenten oben genannten Reste tragen kann, oder für den Fall n = 2

C₂- bis C₁₆-Alkylen,

C₅- bis C₁₈-Cycloalkylen,

45 Phenylen und Phenylengruppen enthaltende Alkylenbrücken mit 8 bis 15 C-Atomen oder durch 1 bis 4 nicht benachbarte Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochenes C₄- bis C₁₈-Alkylen bezeichnet, und

B) 90 bis 10 Gew.-% eines Benzimidazol-2-carbonsäureanilids der allgemeinen Formel II



in der X für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder Hydroxy steht,

- 60 zum Stabilisieren von Polyamiden und Styrolpolymerisaten.

Außerdem betrifft die Erfindung mit dieser Mischung gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte Polyamide und Styrolpolymerisate.

- 65 Polyamide und Styrolpolymerisate wie Acrylnitril-Butadien-Styrol- (ABS) oder Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate (SAN) werden bekannterweise sehr schnell durch Lichteinwirkung zerstört. Diese Zerstörung zeigt sich üblicherweise in Vergilbung, Verfärbung, Rißbildung oder Versprödung des polymeren Materials.

Es sind bereits eine Reihe von Lichtschutzmitteln und Stabilisatoren für organische Polymere bekannt. So betrifft die EP-A 3 16 582 (1) sterisch gehinderte Amine der allgemeinen Formel I. Diese Verbindungen werden dort zum Stabilisieren von organischem Material, speziell von Kunststoffen, gegen den Abbau durch Licht und

Wärme empfohlen. Neben einer Vielzahl anderer Polymerer werden auch Polystyrol, Styrol-Copolymere und Polyamide genannt. Die dort stabilisierten Kunststoffe können gegebenenfalls noch weitere Additive wie Antioxidantien und Lichtstabilisierungsmittel, z. B. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Arylester von Hydroxybenzoesäuren, α -Cyanozimtsäurederivate, Nickelverbindungen oder Oxalsäuredianilide, enthalten.

In der EP-A 2 84 828 (2) werden Benzimidazol-Derivate der allgemeinen Formel II beschrieben. Diese Verbindungen werden als Lichtschutzmittel für Polymere, insbesondere für Polyurethane, empfohlen. Neben einer ganzen Reihe weiterer Polymerer, die mit diesen Verbindungen stabilisiert werden können, werden auch Polystyrol, Styrolpolymerisate und Polyamide genannt. Die stabilisierende Wirkung der Benzimidazol-Derivate ist besonders gut, wenn man ihnen noch einen Lichtstabilisator aus der Verbindungsklasse der sterisch gehinderten Amine in üblicher Konzentration zusetzt, wobei aber formylgruppenhaltige Verbindungen des Typs I nicht genannt werden.

Bisher konnte jedoch durch die Verwendung von bekannten Lichtschutzmitteln und Stabilisatoren kein zufriedenstellender Schutz gegen die Zerstörung von Polyamiden und Styrolpolymerisaten durch Licht, Sauerstoff und Wärme erzielt werden.

Aufgabe der Erfindung war es daher, Lichtschutzmittel bzw. Stabilisatoren oder Mischungen hieraus bereitzustellen, die einen wirkungsvollen Schutz für Polyamide und Styrolpolymerisate mit sich bringen.

Demgemäß wurde die Verwendung der eingangs definierten Mischung aus den sterisch gehinderten Aminen I und den Benzimidazol-2-carbonsäureaniliden II als Stabilisatoren für die genannten Polymerisate gefunden.

Für R kommen vor allem Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, 4-Phenylbutyl und insbesondere Wasserstoff in Betracht.

C₁- bis C₁₈-Alkylreste für Y sind beispielsweise Methyl, Ethyl, n- und iso-Propyl, n- und iso-Butyl, n- und iso-Pentyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, Pivalyl 3,3-Dimethylbutyl-2, Neopentyl, 4-Methyl-pentyl-2 und vor allem n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl und iso-Nonyl.

Durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochenes Alkyl für Y, welches zusätzlich Hydroxylgruppen tragen kann, kann beispielsweise sein:

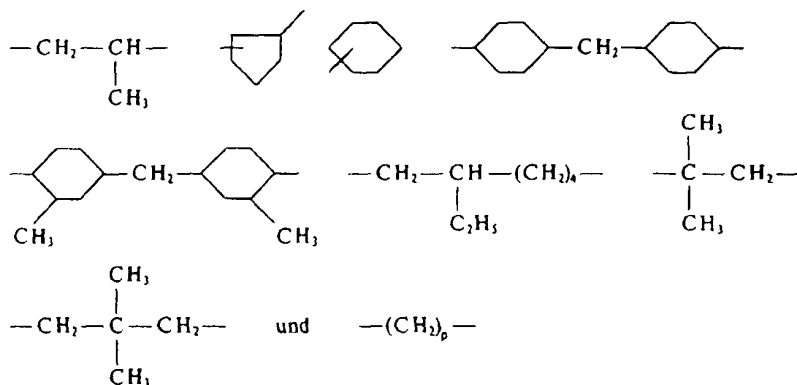
$$\begin{array}{ccccccccc} -(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2, & -(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, & -(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3, & -(\text{CH}_2)_3\text{OCH}(\text{CH}_3)_2, & -(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}, \\ -(\text{CH}_2)_2\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2, & -(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, & -(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2, & -(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3 \text{ und } -(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5. \end{array}$$

Cycloalkylreste für Y sind beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Methylcyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl und vor allem Cyclohexyl.

Beispiele für substituiertes Phenyl für Y sind TolyI, XylyI, Ethylphenyl, Mesityl, Cumyl, Fluorphenyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Methylendioxyphenyl, Dimethylaminophenyl und Diethylaminophenyl. Die Substituenten am Phenylrest können in beliebigen Positionen stehen.

Unsubstituiertes oder substituiertes C₇–C₂₂-Phenylalkyl und C₁₃- bis C₁₆-Diphenylalkyl für Y sind z. B.: Benzyl, Methoxybenzyl, Methylbenzyl, Ethylbenzyl, Isopropylbenzyl, Dimethylbenzyl, Trimethylbenzyl, Fluorbenzyl, Chlorbenzyl, Methylendioxybenzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl und Phenylbutyl, Dimethylaminobenzyl, Diphenylmethyl und 1,3-Diphenylpropyl-1.

C₂- bis C₁₆-Alkylen und C₅- bis C₁₈-Cycloalkylen für Y können beispielsweise sein:



wobei p einen Wert von 2 bis 16 hat. Bevorzugt sind hiervon 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen und 1,6-Hexamethylen.

Phenylen und Phenylengruppen enthaltende Alkylbrücken mit 8 bis 15 C-Atomen für Y können beispielsweise sein:

2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6,8-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexyl-phenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert.-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert.-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Di-(3-tert.-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglykol-bis-[3,3-bis-(3'-tert.-butyl-4'-hydroxy-5-methylphenyl)]-di-cyclopentadien oder Bis-[2-(3'-tert.-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert.-butyl-4-methylphenyl]-terephthalat;

Benzylverbindungen, z. B.:

1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl-mercaptoessigsäure-isooctylester, Bis-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiol-terephthalat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl-phosphonsäuredioctadecylester oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl-phosphonsäure-monoethylester-Calcium-Salz;

Acylaminphenole, z. B.:

4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin oder N-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäure-octylester;

Ester der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Thiodiethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Pentaerythrit, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat oder Di-hydroxyethylloxalsäurediamid;

Ester der β -(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Thiodiethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Pentaerythrit, Tris-hydroxyethyl-isocyanat oder Di-hydroxy-ethylloxalsäureamid und

Amide der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, z. B.:

N,N'-Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin, N,N'-Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin oder N,N'-Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

Ebenfalls ist die Zugabe von phosphorhaltigen Verbindungen möglich.

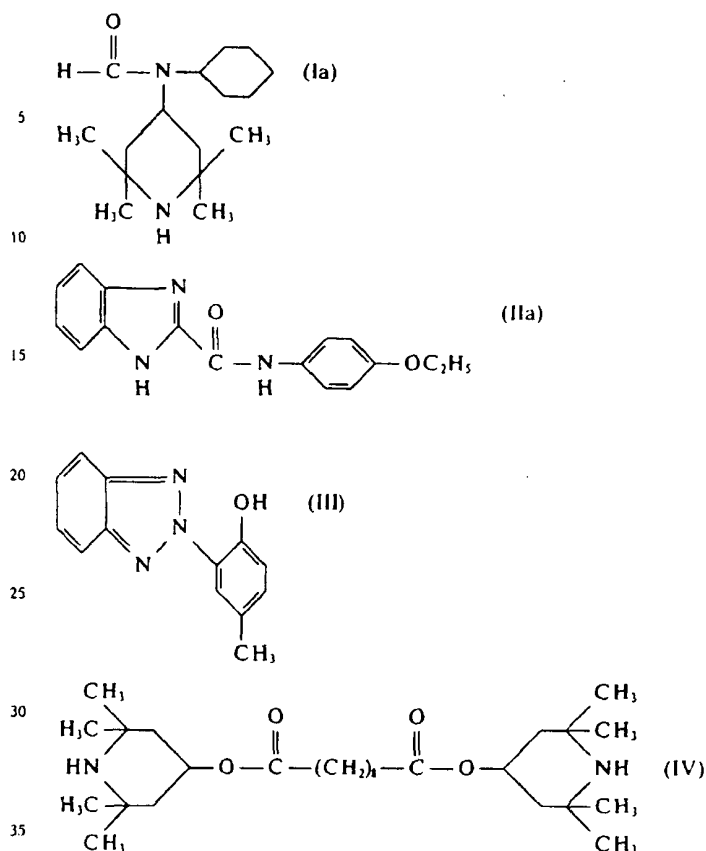
Phosphorhaltige Antioxidantien sind beispielsweise Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tri-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythritdiphosphit, Di-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.-butyl-phenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 3,9-Bis-(2,4-di-tert.-butylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxy-3,9-diphosphaspiro-[5,5]undecan.

Polyamide und Styrolpolymerisate lassen sich in ausgezeichneter Weise gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme mit den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln stabilisieren. Diese Mittel sind den Mitteln des Standes der Technik überlegen, insbesondere hinsichtlich der Neigung zu Ribbildung auf der Kunststoffoberfläche und des Erhalts der Schlagzähigkeit.

Beispiel I

Stabilisierung von Polyamid-6

Die beiden Stabilisatoren der Formeln Ia und IIa wurden in einer Konzentration von jeweils 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat, in Polyamid-6 mittels eines Extruders bei einer Massetemperatur von 260°C eingearbeitet und die Mischung wurde granuliert. Aus dem Granulat wurden bei 260°C Prüfkörper vom Format 60 x 45 x 2 mm gespritzt. Zum Vergleich wurden analog Prüfkörper aus Polyamid-6, welches jeweils 0,1 Gew.-% der beiden Stabilisatoren der Formeln Ia und III (Beispiel A) oder IIa und IV (Beispiel B) enthielten, hergestellt; bei III handelt es sich um ein Benzotriazol-Derivat gemäß Literaturstelle (1), bei IV um ein sterisch gehindertes Amin gemäß Literaturstelle (2).



Die Prüfkörper wurden gemäß Xenotest® 1200 belichtet, wobei die Oberfläche laufend auf Rißbildung untersucht wurde. Tabelle 1 zeigt die Belichtungszeit bis zum Auftreten von Rißbildung.

Tabelle 1

Belichtung von Polyamid-6-Proben

Beispiel	Stabilisatormischung	Zeit bis zur Rißbildung [h]
I	Ia + IIa	2000
Zum Vergleich:		
A	Ia + III	1750
B	IIa + IV	1500
C	keine Stabilisatoren	500

Beispiel 2

Stabilisierung von Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymerisat

Die beiden Stabilisatoren der Formeln Ia und IIa wurden in einer Konzentration von jeweils 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat, in handelsübliches ABS-Polymerisat (Terluran® 877 T der BASF AG) mittels eines Extruders bei einer Massetemperatur von 250°C eingearbeitet und die Mischung wurde granuliert. Aus dem Granulat wurden bei 250°C Prüfkörper vom Format 50 × 6 × 4 mm gespritzt. Zum Vergleich wurden analog Prüfkörper aus ABS-Polymerisat, welches jeweils 0,5 Gew.-% der beiden Stabilisatoren der Formeln Ia und III (Beispiel) oder IIa und IV (Beispiel E) enthielten, hergestellt.

Die Prüfkörper wurden gemäß Xenotest® 450 belichtet, wobei die Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 laufend bestimmt wurde. Tabelle 2 zeigt die Belichtungszeit, nach der der Wert für die Schlagzähigkeit auf 50% des Wertes der unbelichteten Probe abgefallen war.

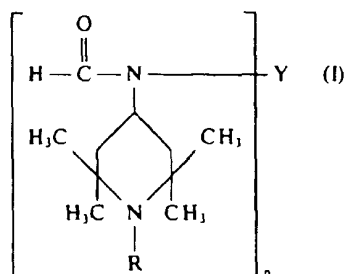
Tabelle 2

Beispiel	Stabilisatormischung	Zeit bis zur Schlagzähigkeit von 50% des Ausgangswertes [h]
2	Ia + IIa	1000
Zum Vergleich:		
D	Ia + III	850
E	IIa + IV	600
F	keine Stabilisatoren	150

Patentansprüche

1. Verwendung einer Mischung aus

A) 10 bis 90 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins der allgemeinen Formel I



in der

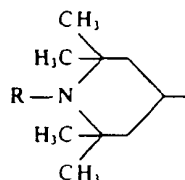
n den Wert 1 oder 2 hat,

R Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Acyl oder C₇- bis C₁₀-Phenylalkyl bedeutet, und

Y für den Fall n = 1

C₁- bis C₁₈-Alkyl, das durch 1 bis 4 nicht benachbarte Stickstoff- oder Sauerstoffatome unterbrochen sein und zusätzlich Hydroxylgruppen tragen kann,C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl,Phenyl, das unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch C₁- bis C₄-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkoxy, Methylendioxy oder Di-C₁- bis C₄-alkylamino substituiert sein, kann,

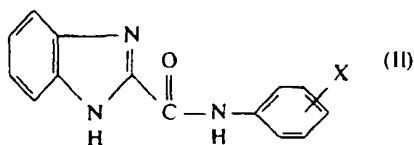
einen Rest der Formel

C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl oder C₁₃- bis C₁₆-Diphenylalkyl, das zusätzlich an den Phenylgruppen die für den Phenylsubstituenten oben genannten Reste tragen kann, oder

für den Fall n = 2

C₂- bis C₁₆-Alkylen,C₅- bis C₁₈-Cycloalkylen,Phenylen und Phenylgruppen enthaltende Alkylenbrücken mit 8 bis 15 C-Atomen oder durch 1 bis 4 nicht benachbarte Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochenes C₄- bis C₁₈-Alkylen bezeichnet, und

B) 90 bis 10 Gew.-% eines Benzimidazol-2-carbonsäureanilids der allgemeinen Formel II



in der X für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder Hydroxy steht,
zum Stabilisieren von Polyamiden und Styrolpolymerisaten.

2. Verwendung einer Mischung aus einem sterisch gehinderten Amin I und einem Benzimidazol-2-carbonsäureanilid II nach Anspruch 1, bei der der Rest R in den Verbindungen I Wasserstoff bedeutet.

5 3. Verwendung einer Mischung aus einem sterisch gehinderten Amin I und einem Benzimidazol-2-carbonsäureanilid II nach Anspruch 1 oder 2, bei der in den Verbindungen I für den Fall n = 1 der Rest Y n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl oder Cyclohexyl bezeichnet.

10 4. Verwendung einer Mischung aus einem sterisch gehinderten Amin I und einem Benzimidazol-2-carbonsäureanilid II nach Anspruch 1 oder 2, bei der in den Verbindungen I für den Fall n = 2 der Rest Y 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,6-Hexamethylen oder p-Phenylen bezeichnet.

5. Verwendung einer Mischung aus einem sterisch gehinderten Amin I und einem Benzimidazol-2-carbonsäureanilid II nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei der in den Verbindungen I der Rest R Wasserstoff bedeutet, n den Wert 1 hat und der Rest Y Cyclohexyl bezeichnet.

15 6. Verwendung einer Mischung aus einem sterisch gehinderten Amin I und einem Benzimidazol-2-carbonsäureanilid II nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei der in den Verbindungen II der Rest X für Ethoxy in p-Stellung steht.

7. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte Polyamide und Styrolpolymerisate, enthaltend 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Polymerisates, einer Mischung aus einem sterisch gehinderten Amin I und einem Benzimidazol-2-carbonsäureanilid II gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65